

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-247712

(43)Date of publication of application : 06.09.1994

(51)Int.Cl.

C01G 1/00  
B01J 19/00  
B01J 19/18

(21)Application number : 05-128035

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 30.04.1993

(72)Inventor : OSHIMA KENTARO  
NUMATA TOSHIHARU  
NISHIMURA TORU  
KOKUBO SACHIKO  
DEN KEIICHI

(30)Priority

Priority number : 04360755 Priority date : 28.12.1992 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF CERAMIC PARTICULATE AND DEVICE THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a uniform particulate at high yield by applying Taylor vortex as the flow of CVD reaction field to uniformize the temp. distribution and concn. distribution of a reacting gas and the residence time of the particulate confined the vortex.

CONSTITUTION: One kind or plural kinds of metal compounds are vaporized to a gaseous starting material and the gaseous starting material is supplied with a carrier gas to a reaction space provided in the annular part between the inside and outside cylinder of a co-axial double cylinder type reacting device having a stationary outside cylinder and a rotary type inside cylinder and is allowed to react in the reaction space while rotating the inside cylinder.

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 1/00				
B 0 1 J 19/00	N	9151-4G		
19/18		9151-4G		

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全 11 頁)

(21)出願番号	特願平5-128035	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成5年(1993)4月30日	(72)発明者	大島 賢太郎 和歌山県和歌山市西浜1450 花王水軒社宅 331号
(31)優先権主張番号	特願平4-360755	(72)発明者	沼田 敏晴 東京都大田区東雲谷1-3-8
(32)優先日	平4(1992)12月28日	(72)発明者	西村 徹 和歌山県和歌山市西浜1130 花王星和寮 446号
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セラミックス微粒子の製造方法及びその装置

(57)【要約】

【構成】一種類、又は複数種類の金属化合物を気化させて原料ガスとし、該原料ガスをキャリアガスにより、静止した外円筒と回転可能な内円筒を有する共軸二重円筒型反応装置の内外円筒間の環状部に設けられた反応空間に供給し、内円筒を回転させながら該反応空間内で該原料ガスを反応せしめることを特徴とするセラミックス微粒子の製造方法及びその装置。

【効果】本発明によれば、CVD反応場の流れとして、テイラー渦流を採用したことにより、その渦流内での温度分布、反応ガス濃度分布及び渦流内に閉じこめられた生成微粒子の滞留時間が均一となり、高収率で均一な微粒子を得ることが可能となる。また、核微粒子の反応空間への供給や原料ガスを二箇所以上の供給口より反応空間に供給することにより、各層の厚さの均一な複層構造微粒子を高収率で得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一種類、又は複数種類の金属化合物を気化させて原料ガスとし、該原料ガスをキャリアーガスにより、静止した外円筒と回転可能な内円筒を有する共軸二重円筒型反応装置の内円筒筒間の環状部に設けられた反応空間に供給し、内円筒を回転させながら該反応空間内で該原料ガスを反応させることを特徴とするセラミックス微粒子の製造方法。

【請求項2】 原料ガス以外に、更に核微粒子をキャリアーガスにより反応空間に供給し、該原料ガスの反応により生じるセラミックスで該核微粒子の表面を被覆することとを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 共軸二重円筒型反応装置に設けられた二箇所以上の供給口より、種類の異なる原料ガスをキャリアーガスにより反応空間に供給し、各々の原料ガスの反応により生じるセラミックスで複層構造を有するセラミックス微粒子を形成させることを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 反応空間内のガスにテイラー渦流を形成させるように内円筒の回転数を制御することとを特徴とする請求項1〜3いずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 下記の式で表されるテイラー数及びレイノルズ数が、それぞれ $4.0 \sim 15$ 、 $0.0$ 及び $0.05 \sim 2$ 、 $0.00$ の範囲となるように内円筒の回転角速度及びガス相の軸方向速度を制御することとを特徴とする請求項1〜4いずれかに記載の製造方法。

$$Ta = (Ri \cdot \omega \cdot d / \nu) (d / Ri)^{1/2}$$

$$Re = d \cdot u / \nu$$

(式中、 $Ta$ はテイラー数、 $Ri$ は内円筒径、 $\omega$ は内円筒の回転角速度、 $Re$ はレイノルズ数、 $d$ は内外円筒間の環状部の幅、 $\nu$ はガス相の動粘度、 $u$ はガス相の軸方向速度を表す。)

【請求項6】 一種類又は複数種類の金属化合物を気化させ原料ガスを発生させる為の原料気化装置、該原料ガスを輸送させる為のキャリアーガス供給装置、テイラー渦流を形成させる為の静止した外円筒および回転可能な内円筒を有すると共に原料ガスの供給口を備えた共軸二重円筒型反応装置、該内円筒を回転させる為の内円筒回転駆動装置、化学反応に必要なエネルギーを内外円筒間の環状部に設けられた反応空間内に供給するエネルギー供給装置、及び該反応空間より出た気相中の微粒子を捕集する微粒子捕集装置を具備することとを特徴とするセラミックス微粒子の製造装置。

【請求項7】 共軸二重円筒型反応装置に核微粒子の供給口がさらに設けられ、核微粒子の供給手段と連結されていることを特徴とする請求項6記載の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、セラミックス微粒子の製造方法及びその装置に関する。更に詳しくは、一種

類、又は複数種類の金属化合物を気化させ原料ガスとし、該原料ガスの化学反応、すなわちCVD法(Chemical Vapor Deposition; 気相化学成長法)によりセラミックス微粒子を連続的に製造する方法及びその装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 一般に、セラミックス微粒子には、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 等の酸化物、 $SiC$ 、 $TiC$ 等の炭化物、 $Si_3N_4$ 、 $TiN$ 、 $AlN$ 等の窒化物の微粒子があるが、それらの光導電性、圧電性、蛍光性、触媒効果等の性能を利用して様々な工業分野で頻繁に利用されている。

【0003】 セラミックス微粒子の中で、例えば酸化チタン微粒子は広範な工業製品価値を有し、白色顔料、磁気原料、研磨材、医薬品、紫外線遮蔽材として用いられている。また、例えば、 $SiC$ 微粒子も広範な工業製品価値を有し、その抵抗安定性を利用してサーミスターや、電圧-電流の非直線性を利用してバリスター等として用いられている。その他のセラミックス微粒子も様々な工業的価値を有する。以上のように、セラミックス微粒子はその工業的価値は極めて大きい、その機能を最大限に発現させるには粒子径分布幅の狭い、均一な微粒子化が重要である。すなわち、微粒子化することにより、比表面積が増大し、微粒子を構成する全分子数中に占める微粒子表面に位置する分子数の割合が大きくなる為、微粒子の表面エネルギーが増大し、単位重量当りのその機能が極めて大きく発現され、かつ粒子径分布幅が狭いためにその機能発現にばらつきがみられなくなる。またセラミックス微粒子は、同心状に複層構造化することによって、各層を構成するセラミックスの機能を複合したり、核となっている物質の表面における性質を改善したりすることができる。このような複層構造微粒子の機能を最大限に発現させるには、セラミックス微粒子を構成する各層を均一に接着する必要がある。特に最表層部を均一にむらなく接着することで、内層の表面の性質が直接外部に及ぶことを防ぎ、かつ最表層の性質を均一に発現させることができる。

【0004】 前述のような、極めて重要な工業的価値を有するセラミックス微粒子の製造方法には、大きく分けて、液相法と気相法がある。液相法では、例えば、酸化亜鉛微粒子の製造では、それらの金属アルコキシドを加水分解して酸化亜鉛微粒子を得る方法(特開平2-59425号公報)がある。又、一般的には、古くから、金属塩に酸、アルカリの溶液を加えて液相内反応を起こすことにより、所望のセラミックス微粒子を得る方法がある。複層構造微粒子については、例えば $TiO_2$ 微粒子の懸濁水溶液中に金属塩を加え、中和反応により微粒子表面を金属酸化物で被覆する方法(特開平3-8877号公報)等が知られている。液相法による製造プロセスについて

は、パッチ式が基本となる為に自動化が困難で、しかも生成微粒子は固液混相の状態を得られる為、製品として得るには、必ず干渉、乾燥の工程が加わり、製造プロセス全体が複雑となりプロセス全体のメンテナンスが難しく、またその為に製品の低コスト化が困難となる。

【0005】気相法では、一般に、金属を蒸気化し、その蒸気と酸素を有するガスとを混合して接触酸化反応をさせることにより、セラミックス微粒子を得る方法（例えば、酸化亜鉛微粒子の製造では、特開平1-286919号公報および特開平2-208369号公報）がある。また、気相法の一手法として、CVD法（気相化学成長法）と呼ばれる微粒子製造方法があるが、これは原料ガスをキャリアガスと共に、反応管へ導入して、内部で原料ガスを加熱等してエネルギーを与えて化学反応させて微粒子を得る方法で、製品純度が高く、また比較的粒子径がそろっていること等が挙げられる。例えば、有機ケイ素化合物を原料として、CVD法により非晶質球状シリカ粉末を製造する方法（特開平4-97907号公報）、低周波合成音波を用いて微粒子による流動層を形成し、これにCVD法を用いて被覆を行い、被覆微粒子を生成する方法（特開昭64-80437号公報）がある。

【0006】上記の液相法と気相法の両者の特性を有する方法として、噴霧熱分解法があり、これは金属の無機酸塩又は有機酸塩を含む水溶液あるいは有機溶媒溶液を霧化し、この霧状液体粒子を加熱炉に搬送して、熱分解反応により酸化物系微粒子を得る方法（例えば、酸化物系超電導体の製造では、特開平2-196023号公報）である。

【0007】前記の気相法あるいはその一手法であるCVD法及びその一手法である噴霧熱分解法においては、一般に、微粒子製造用反応器では、生成微粒子の粒子径および結晶性を制御する為に、反応器内部での温度分布、原料ガス濃度分布又は原料液滴濃度分布が均一になるように、直管型反応器内に原料ガスを層流に流して微粒子の製造を行なっている。従って、反応器のスケールアップを行なう場合、反応器内部での温度分布、原料ガス濃度分布又は原料液滴濃度分布を均一にするのが難しく、その為に反応器のスケールアップが困難で、また、反応器内壁への微粒子の付着が多い為に収率が低いということが問題であった。

【0008】一方、液-液反応の場合であるが、テイラー渦流を利用することによって均一な液滴を得る方法が特開昭56-139122号公報に開示されている。ここにテイラー渦流とは、中心軸を共有する二重円筒間に流体を満たし、外円筒を静止し、内円筒を一定回転数以上に回転したときにその流体に現れるドーナツ状の渦流である。このテイラー渦流は、円筒軸方向に規則正しく並び、軸方向の液相流れ速度を適当に設定することにより、消滅することなく1列に並んだまま平行移動する。かかるテイラー渦流を利用すれば反応器のスケールアップも容易

となり、連続反応も可能となると思われるが気相法に用いられた例はみられない。このテイラー渦流を利用した液-液系での均一液滴の製造及び液-液反応への応用については、上記特開昭56-139122号公報に記載されているが、テイラー渦流を利用したセラミック微粒子の製造方法は未だ知られていない。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の気相法におけるスケールアップの困難、低収率等の課題を解決するためになされたものであり、上記のテイラー渦流の利用により、簡便なプロセスで、反応器のスケールアップが容易であり、連続運転ができ、かつ微粒子の内円筒及び外円筒内壁への付着が少い為に高収率にてセラミックス微粒子の大量生産が可能であることを発見し、さらに研究を進めて本発明を完成した。

【0010】すなわち本発明の要旨は、（1）一種類、又は複数種類の金属化合物を気化させて原料ガスとし、該原料ガスをキャリアガスにより、静止した外円筒と回転可能な内円筒を有する共軸二重円筒型反応装置の内円筒筒間の環状部に設けられた反応空間に供給し、内円筒を回転させながら該反応空間内で該原料ガスを反応せしめることを特徴とするセラミックス微粒子の製造方法、（2）原料ガス以外に、更に核微粒子をキャリアガスにより反応空間に供給し、該原料ガスの反応により生じるセラミックスで該核微粒子の表面を被覆することを特徴とする前記（1）記載の製造方法、（3）共軸二重円筒型反応装置に設けられた二箇所以上の供給口より、種類の異なる原料ガスをキャリアガスにより反応空間に供給し、各々の原料ガスの反応により生じるセラミックスで複層構造を有するセラミックス微粒子を形成させることを特徴とする前記（1）又は（2）記載の製造方法、（4）反応空間内のガスにテイラー渦流を形成させるように内円筒の回転数を制御することを特徴とする前記（1）～（3）いずれかに記載の製造方法、

（5）下記の数式で表されるテイラー数及びレイノルズ数が、それぞれ4.0～1.5、0.00及び0.05～2.0の範囲となるように内円筒の回転角速度及びガス相の軸方向速度を制御することを特徴とする前記（1）～（4）いずれかに記載の製造方法、

$$Ta = (Ri \cdot \omega \cdot d / \nu) (d / Ri)^{1/2}$$

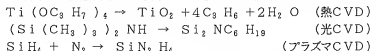
$$Re = d \cdot u / \nu$$

（式中、Taはテイラー数、Riは内円筒径、 $\omega$ は内円筒の回転角速度、Reはレイノルズ数、dは内外円筒間の環状部の幅、 $\nu$ はガス相の動粘性、uはガス相の軸方向速度を表す。）

（6）一種類又は複数種類の金属化合物を気化させ原料ガスを発生させる為の原料気化装置、該原料ガスを輸送させる為のキャリアガス供給装置、テイラー渦流を形成させる為の静止した外円筒および回転可能な内円筒を有すると共に原料ガスの供給口を備えた共軸二重円筒型

反応装置、該内円筒を回転させる為の内円筒回転駆動用装置、化学反応に必要なエネルギーを内外円筒間の環状部に設けられた反応空間内に供給するエネルギー供給装置、及び該反応空間より出た気相中の微粒子を捕集する微粒子捕集装置を具備することを特徴とするセラミックス微粒子の製造装置、並びに(7)共軸二重円筒型反応装置に核微粒子の供給口がさらに設けられ、核微粒子の供給手段と連結されていることを特徴とする前記(6)記載の製造装置に関する。

【0011】以下、図面に基づいて本発明について詳細に説明する。本発明のセラミックス微粒子には、単層からなるものと、複層構造を有するものと2つの態様があり、それらを製造する装置には種々の態様がある。図1は、単層からなるセラミックス微粒子を製造する装置の一例の概略図を示すものである。図1において原料気化装置5により気化された一種類又は複数種類の金属化合物からなる原料ガスは、キャリアーガス供給装置6より供給されるキャリアーガスにより、静止した外円筒2および回転可能な内円筒1を有する共軸二重円筒型反応装置内に該装置の底部に設けられた原料の供給口9より導入する。この時、内円筒は内円筒回転駆動用装置3により回転せられており、内円筒1と外円筒2の間隙(反応空間8)には内円筒の回転数及びガス相の軸方向速度を適当に選べば、環状のガス相渦流であるテイラー渦流が形成され、このテイラー渦流は、入口では気液混相状態であるが、出口方向へ向けて移動する間に、このテイラー渦流に含まれる原料ガスは、化学反応に必要な



等が挙げられる。

【0018】また、本反応空間内のエネルギー分布としては、熱CVDの場合、反応空間内の温度分布を均一にすることができものが良く、光CVDおよびプラズマCVDについても同様に均一な光場およびプラズマ場が良い。

【0019】微粒子捕集装置には、フィルター式、静電捕集式等が有効であるが、長期運転用には、電気集塵器または拡散荷電型等の静電捕集が好ましい。

【0020】次に、複層構造を有するセラミックス微粒子の製造装置について説明する。複層構造を有するセラミックス微粒子を製造するには、以下の3つの態様が挙げられる。まず図2は、本発明により複層構造を有するセラミックス微粒子を製造するための第1の態様の装置の一例の概略図を示すものである。図2において内円筒1、外円筒2、内円筒回転駆動用装置3、エネルギー供給装置4、原料気化装置5、キャリアーガス供給装置6、反応空間8及びこれらにより反応空間内においてテイラー渦流を形成させ、原料ガスを化学反応させる仕組みについては、前述の図1の場合と同様である。本装置

エネルギーを供給するエネルギー供給装置4よりエネルギーを受けて化学反応を起こしてセラミックス微粒子が生成する。反応空間8より出た気相中の微粒子は微粒子捕集装置7で回収される。

【0012】原料気化装置は、温度制御可能な発熱体を有する蒸発器型等が良く、特に原料の蒸発量を一定にできるものが良い。

【0013】キャリアーガス供給装置は、長時間にわたり一定流量のキャリアーガスを供給できるようのもので、その流量制御装置としては、例えば、質量式流量計が使用できる。

【0014】共軸二重円筒型反応装置は、静止した外円筒と回転可能な内円筒からなり、内円筒と外円筒の間隙である環状部を反応空間として使用される。該装置の材質には、例えばステンレス、セラミックス、石英ガラス等が使用できる。

【0015】内円筒回転駆動用装置は、内円筒を長時間にわたり一定回転せられるようなもので、例えばインバーター制御のモーター等が使用できる。

【0016】化学反応に必要なエネルギー供給装置としては、熱CVD、光CVD、プラズマCVDの各プロセスに対して、それぞれ、熱、光、プラズマ等の発生装置が使用される。更に詳しくは、温度制御可能な高温加熱体(電気炉等)等や、低圧水銀ランプ、 $\text{CO}_2$ 、ArFレーザ等、アークプラズマ、高周波誘導加熱プラズマ等の発生装置である。

【0017】それらの反応を例示すると、

においてはさらに、共軸二重円筒型反応装置に核微粒子の供給口12が設けられ、核微粒子の供給手段が連結されている。即ち、ここで核微粒子の供給手段とは、粉体輸送用キャリアーガス供給装置11より供給されるキャリアーガス中に、粉体供給分散装置10を用いてセラミックス微粒子の核となる微粒子状物質(以下、核微粒子という)を分散し、核微粒子を含んだキャリアーガスを核微粒子の供給口12から反応空間8に導入する手段をいう。この態様では共軸二重円筒型反応装置の頂部に設けられた原料ガスの供給口9より原料ガスが導入され、原料ガスの化学反応により生じたセラミックスが、供給口12より導入された核微粒子の表面に被着することにより、複層構造を有するセラミックス微粒子が生成する。反応空間8より出た気相中の微粒子は、前述の図1の場合と同様に微粒子捕集装置7で回収される。核微粒子の供給口12は、通常反応空間の入口近傍に設けられる。

【0021】粉体輸送用キャリアーガス供給装置は、キャリアーガス供給装置と同様に長時間にわたり一定流量のキャリアーガスを供給できるようのものであればよ

く、キャリアーガス供給源及び流量制御装置から構成される。このうちキャリアーガス供給源はキャリアーガス供給装置と同じものを共用することもできる。また、粉体供給分散装置は、核微粒子をキャリアーガス中に一定濃度で均一に分散させることができるものであればよく、例えば、粉体貯蔵槽を設け、これより一定速度で供給される核微粒子を、キャリアーガスによって高速で細管管を通してることにより、キャリアーガス中に核微粒子を分散させる方式等が挙げられる。

【0022】図3は、本発明により複層構造を有するセラミックス微粒子を製造する為の第2の態様の装置の一例の概略図を示すものである。図3において内円筒1、外円筒2、内円筒回転駆動用装置3、エネルギー供給装置4、原料気化装置5a、5b、キャリアーガス供給装置6a、6b、反応空間8及びこれらにより反応空間内においてテイラー一流流を形成させ、原料ガスを化学反応させる仕組みについては、前述の図1の場合と同様である。図1の装置の場合には、原料ガスの供給口が1つであったが、図3の装置においては、原料ガスの供給口が2つ(9a、9b)設けられている点で異なる。この態様では、装置の底部に設けられた原料ガスの供給口9aより原料ガスが導入され、この原料ガスの化学反応により生じたセラミックスの表面に、装置の外円筒壁部に設けられた供給口9bより導入された別の原料ガスの化学反応により生じたセラミックスが被着することにより複層構造を有するセラミックス微粒子が生成する。各供給口より導入される原料ガスは種類の異なるものが導入されるため、原料ガスの種類に応じた複層構造が得られる。図3では原料ガスの供給口が2つの場合を例示したが、供給口の数は特に限定されず、目的とする層の数に応じて供給口の数を適宜決定すればよい。

【0023】複層構造を有するセラミックス微粒子を製造する為の第3の態様は、前記の第1の態様と第2の態様を併合した装置が挙げられる。即ち、共軸二重円筒型反応装置に核微粒子の供給口を設け、核微粒子の供給手段を連結すると共に原料ガスの供給口を2箇所以上設けた装置である(図4)。この装置を用いることにより、核微粒子の表面に複数のセラミックス被着層からなる複層構造を有するセラミックス微粒子を生成させることができる。この態様における各装置や各部材は、第1の態様、第2の態様におけるものと同一のものを使用することができる。

【0024】次に、前記のような本発明の装置を用いた本発明のセラミックス微粒子の製造方法について説明する。本発明で使用される原料ガスは、一種類又は複数種類の金属化合物を気化させたものである。図3に示されるように原料ガスの供給口が二箇所以上設けられている場合には、種類の異なる原料ガスが用いられる。金属化合物として用いられる金属元素は、具体的にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等である。例えば、

アルカリ金属は、Li、Na、K、Rb、Cs、Fr、アルカリ土類金属はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、R、a、遷移金属は周期表第4周期のSc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、第5周期のY、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、第6周期のLa、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、Bi、等の他に、Al、Si等が挙げられる。

【0025】また、金属化合物の種類としては、金属塩化物、金属水素化物や、金属アルコキシド、金属アルキル化物、金属 $\beta$ -ジケトン化合物等の有機金属化合物である。金属化合物の具体例として、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 、 $\text{Zr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$ 等が挙げられる。

【0026】これらの金属化合物は、気相中にて単独又は混合物として用いられる。混合物として、例えば、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ガスと $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ガスの混合ガスを用いた場合、CVD法により $\text{TiO}_2$ 微粒子と $\text{ZnO}$ 微粒子の複合微粒子が得られる。

【0027】キャリアーガスとは、不活性ガスあるいは化学反応の進行を妨げないガスを言い、例えばヘリウム、空気、窒素等が用いられ、キャリアーガスの流量は、環状のガス相流であるテイラー一流流をこさないような流量以下で、かつ反応空間内における原料ガスを含むキャリアーガスの滞留時間が1秒より短くならないようにキャリアーガスの流量を調節することが好ましい。

【0028】原料ガス濃度は、キャリアーガスに対して、0.001~40重量%の範囲が良く、0.01~20重量%の範囲が望ましい。その理由は、原料ガス濃度が0.001重量%より小さい場合、微粒子の生成量が極めて少なくなり、また原料ガス濃度が40重量%より大きい場合、原料ガス分子同士の間集や生成微粒子の内円筒および外円筒壁面への付着が激しく起こり、生成微粒子の大きさが不均一となり、その歩留まりが悪くなるからである。

【0029】本発明の方法において、核微粒子を反応空間内に導入することにより、原料ガスの反応により生じるセラミックスでこれを被覆し、複層構造を有する微粒子を生成させることができる。核微粒子とは、金属やセラミックス等の無機物質、有機物質あるいはこれらの複合体であって、キャリアーガスによって反応空間内に沈積することなく移動できる程度の大きさを有するものを言い、例えば $\text{TiO}_2$ 微粒子や雲母微粒子、鉄粉、ポリマービーズ等が挙げられる。

【0030】核微粒子を輸送する為のキャリアーガスは、原料ガスを輸送する為のキャリアーガスと同様に、不活性ガスあるいは反応空間内において原料ガスの化学

反応の進行を妨げないガスを言い、例えばヘリウム、空気が、窒素等が用いられる。また、原料ガスを輸送する為のキャリアーガスと合わせた流量は、現状のガス相満であるテイラー渦流をこさないような流量以下で、かつ反応空間内において原料ガス及び核微粒子を含むキャリアーガスの滞留時間が1秒より短くならないようにキャリアーガスの流量を調節することが好ましい。

【0031】核微粒子は、図2に示すように反応空間の入口（頂部）に設けられた供給口1から、反応空間に供給することができる。核微粒子の供給口12は、前記のように通常、反応空間の入口周辺に設けられるが、核微粒子の表面に原料ガスの反応の結果生じるセラミックスが被着できる態様であればよく、原料ガスの供給口を設ける位置との関連で適宜その位置は、選択可能であり、入口近傍の外円筒壁部に設けてもよい。

【0032】尚、被着するセラミックスの特性のみならず核微粒子の特性を強く引き出す必要のある用途においては、核微粒子表面への被着はむしろ部分的である方が好ましい場合がある。そのような複層構造を有するセラミックス微粒子を得るには、核微粒子の供給口を内円筒の軸方向に後段の位置に設ければよい。即ち、例えば外円筒の中央周辺の壁面に設けられるが、反応空間の入口からの長さは目的とするセラミックス微粒子により適宜選択される。

【0033】核微粒子の反応空間内への導入は、核微粒子の表面が気相と十分に接触して被着が均一に行なわれるように、粉体供給分散装置等を用いて、キャリアーガス中に分散させた状態で反応空間内へ導入することが好ましい。分散濃度は、 $10^{20} \sim 10^{20}$ 個/ $m^3$ が望ましい。濃度が $10^{20}$ 個/ $m^3$ よりも高い条件では核微粒子の分散度が悪くなり、 $10^{20}$ 個/ $m^3$ よりも低い条件では生成する被覆層の生産性が著しく低下する。原料ガスの反応の結果生じるセラミックスは、原子状、分子状あるいはこれらの活性種や集合体の形で核微粒子の表面に被着し、集積して被覆層を形成する。被着したときの状態や反応空間の状態によっても異なるが、通常被覆層の構造はほぼ均一な層状となり、核微粒子の供給口の位置によっては部分的に均一に被着した微粒子の集合体のようになる場合がある。

【0034】原料ガスは図1に示すように単一の供給口9から導入してもよく、あるいは図3に示すように二箇所以上に、例えば供給口9a、9bを設け、段階的に反応空間内へ供給することもできる。後者の場合、反応空間の入口に設けられた供給口から供給したガスの反応によって核となるセラミックスを生成した後、内円筒の軸方向の後段に設けられた供給口から他の種類の原料ガスを一段あるいは多段に供給して、反応空間内での各反応により生じたセラミックスで核となる粒子を順次被覆し、複層構造の微粒子を得ることができる。

【0035】原料ガスの供給口を二箇所以上設ける場合

の位置は、複層構造微粒子を構成する各被覆層の間での物質の混合を少なくするために、それぞれ前段で供給された原料ガスの反応が大部分進行しているような条件を満たしている位置であることが好ましい。反応率としては80%以上が好ましく、90%以上となっていることが更に好ましい。

【0036】複層構造微粒子を製造する過程で生じる生成微粒子は、反応空間内をより後段へと移動する間に、原料ガスの反応の結果生じる原子状、分子状あるいはこれらの活性種や集合体の形の物質でその表面を被覆され、順次被覆層が形成されていく。被着したときの状態や反応空間の状態によっても異なるが、通常各被覆層の構造はほぼ均一な層状となり、後段に設けられた原料ガスの供給口の位置によっては部分的に均一に被着した微粒子の集合体のようになる場合がある。

【0037】前記の共軸二重円筒型反応装置において、回転している内円筒付近の流速は外円筒付近の流速よりも大きく、そのために内円筒付近を回転する流体塊の遠心力の方が外円筒付近を回転する流体塊の遠心力よりも大きくなり、内円筒付近の流体塊は外円筒の穴へ吐出流となって噴出し、代わりに外円筒付近の流体塊は帰還流となって内円筒に向かって流れる。このような吐出流と帰還流によって反応空間内にテイラー渦流が形成される。これらの渦流は、それぞれ独立しており、渦流同士での混合はほとんどない。したがって反応空間の入口から導入された原料ガスは、テイラー渦流中に入り込み、渦流中の温度及び原料ガス濃度は均一となり、しかも導入速度が一定であればそれぞれの渦流中の原料ガスの反応空間中の滞留時間は一定となる。

【0038】共軸二重円筒型反応装置において、軸方向流れを与えた場合に反応空間内にテイラー渦流を形成させる条件としては、内円筒径及び内外円筒間の環状部の幅、ガス相の粘度、内円筒の回転角速度、ガス相の軸方向速度が挙げられる。テイラー渦流の形成はそれら各条件の組み合わせで決まるものであるが、テイラー渦流の発生条件及びテイラー渦流を壊さずに共軸二重円筒型反応装置の反応空間を通過させる条件は、それぞれ、下記の式で表されるテイラー数及びレイノルズ数により規定される。

$$Ta = (Ri \cdot \omega \cdot d / \nu) (d / Ri)^{1/2}$$

$$Re = d \cdot u / \nu$$

(式中、Taはテイラー数、Riは内円筒径、 $\omega$ は内円筒の回転角速度、Reはレイノルズ数、dは内外円筒間の環状部の幅、 $\nu$ はガス相の粘度、uはガス相の軸方向速度を表す。)

【0039】本発明においては、テイラー渦流の発生条件としては、テイラー数が40～15000の範囲が良く、70～10000の範囲がさらに好ましく、100～5000の範囲が特に好ましい。その理由として、テイラー数が40より小さいとテイラー渦流が発生しなく

なり、また、ティラー数が15000より大きいと湯の構造が消滅するからである。

【0040】また、上記条件にて発生したティラー渦流を壊さずに共軸二重円筒型反応装置の反応空間を通過させる条件としては、レイノルズ数が0.05より大きく2000以下の範囲が良く、0.5〜500の範囲が望ましい。その理由としては、レイノルズ数が0.05より小さいとキャリアーガス流量が小さくなり、生産効率が低下する。また、レイノルズ数が2000より大きいとティラー渦流が軸方向の流れに押されて壊れてしまうからである。

【0041】上記のティラー数及びレイノルズ数の範囲内であれば、本発明におけるティラー渦流の発生条件及びティラー渦流を壊さずに共軸二重円筒型反応装置の反応空間を通過させる条件が成立する、すなわち反応空間内におけるティラー渦流の形成条件を満足すると言える。また、反応空間内の圧力は限定されないが、原料ガス密度を上げて渦流の安定性を良くする為に常圧ないし加圧にするのが望ましい。

【0042】本発明により得られるセラミックス微粒子は、単分散性が良く、微粒子表面も清浄であり、また原料ガス濃度または反応空間内におけるガスの滞留時間の調整により、0.001〜10 $\mu$ mの範囲のものが得られるが、微粒子化による機能向上を考慮した場合、好ましくは0.001〜1 $\mu$ mの範囲が望ましい。尚、セラミックス微粒子径は、種々の方法で測定できるが、例えば走査型または透過型電子顕微鏡により測定できる。

【0043】また被覆構造を有する微粒子を生成した場合、上記の特徴に加え、被覆層の均一な粒子が得られる。各被覆層の厚みは、被覆層より内側の部分の粒径 $d_p$ 及び被覆層を含む部分の粒径 $D_p$ の比 $d_p/D_p$ について、0.5〜0.9999の範囲となることが好ましい。 $d_p/D_p$ が0.5未満となる場合、被覆層より内側の部分の性質が被覆層を介して外部に及ぶことが期待できず、また $d_p/D_p$ が0.9999を越えるような場合、被覆層の形成が不十分であり被覆層の性質が発現されることが期待できない。

【0044】このようにして、一種類、又は複数種類の金属化合物を気化させた原料ガスをキャリアーガスにより共軸二重円筒型反応装置の反応空間に供給し、ティラー渦流の形成条件下で原料ガスを反応せしめることにより、均一なセラミックス微粒子を簡便に製造することができる。また、本発明の方法によれば、生成微粒子の内筒および外筒筒壁面への付着をティラー渦流によるかきとり効果により有効に防止することができるので高収率にセラミックス微粒子を製造することができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなら限定されるものではない。

#### 実施例1

図1に示す反応装置を用いて、セラミックス微粒子の製造を行なった。即ち、チタンテトライソプロポキシド( $Ti(OC_3H_7)_4$ )を蒸発器により50°Cにて蒸発させ、流量を10L/minに制御された窒素キャリアーガス(600°Cにおける窒素ガスの動粘度0.98 $cm^2/s$ )を用いて、外円筒外側にある加熱炉により600°Cに温度制御された共軸二重円筒型反応装置(ステンレス製、内円筒径100mm、外円筒径133mm、内外円筒間の環状部の幅16.5mm、長さ57cm)の底部から内外円筒の間隙に存在する反応空間に送り、内円筒外面の周速度を262cm/s(内円筒回転数を500rpm)に制御してティラー渦流の形成条件を保った。原料ガスが反応空間内を通過する間に熱分解させ $TiO_2$ 微粒子を生成させ、気相に含まれる $TiO_2$ 微粒子を反応空間出口直後に取り付けた拡散荷電型静電捕集器により回収した。尚この時、原料ガス濃度は、原料の蒸発量を重量法を用いて測定することにより、窒素キャリアーガスに対して0.16重量%、また反応空間内でのガスの平均滞留時間は約21秒である。また、ティラー数は358、レイノルズ数は4.6であり、前述のティラー渦流の形成条件を満足している。

【0046】上記条件により得られた $TiO_2$ 微粒子は、その結晶相はアモルファスで一部アナターゼが混在しており、その $TiO_2$ 粒子径は平均径(個数基準)で約0.03 $\mu$ mであり、その粒子径分布は、0.01〜0.02 $\mu$ mが15%、0.02〜0.04 $\mu$ mが70%、0.04〜0.06 $\mu$ mが10%、0.06〜0.10 $\mu$ mが5%であった。また、フィルターにて捕集した $TiO_2$ 微粒子の収率(重量比)は、98%であった。尚、生成した $TiO_2$ 微粒子の結晶相はX線回折装置により測定し、また、微粒子径は走査型電子顕微鏡を用いて測定した。以下、比較例1でも、同様の方法で測定を行なった。

#### 【0047】比較例1

実施例1と同じ反応装置および条件を用いて、内円筒を回転させないで、すなわちティラー渦流を発生させず、押し出し流れにて、原料ガスの熱分解により微粒子生成実験を行なった。上記条件により得られた $TiO_2$ 微粒子は、その結晶相はアモルファスで一部アナターゼが混在しており、その $TiO_2$ 粒子径は平均径(個数基準)で約0.04 $\mu$ mであり、その粒子径分布は、0.01〜0.02 $\mu$ mが20%、0.02〜0.04 $\mu$ mが40%、0.04〜0.06 $\mu$ mが30%、0.06〜0.10 $\mu$ mが10%となり、ティラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例1の場合に比べて、その粒子径分布は広く、単分散性に劣ると言える。また、フィルターにて捕集した $TiO_2$ 微粒子の収率(重量比)は、 $TiO_2$ 微粒子が内円筒および外円筒筒壁面に付着しているため83%であり、ティラー渦流の形成条件



下で微粒子生成を行なった実施例1の場合に比べて、収率は悪いと言える。

#### 【0048】実施例2

図2に示す反応装置を用いて、複層構造を有するセラミックス微粒子の製造を行なった。原料ガスの種類及び気化温度、反応空間の温度、大きさ、形状及び内円筒の回転数は、実施例1と同じである。流量を $5\text{ L/min}$ に制御された窒素キャリアーガスをを用いて原料ガスを反応空間の頂部に設けた供給口9より導入し、さらに同様に頂部に設けた供給口12より雲母微粒子(平板状、平均径約 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、平均厚さ約 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ )を粉体供給分散装置を用いて窒素ガス中に分散した状態(約 $5\times 10^{10}$ 個/ $\text{m}^3$ )で反応空間内に供給した。この時雲母微粒子を含む窒素ガスの流量を $1\text{ L/min}$ に制御した。原料ガスが反応空間内を通過する間に熱分解されて生成する $\text{TiO}_2$ により、雲母微粒子表面を被覆した。反応空間底部より流出するガス中に含まれる $\text{TiO}_2$ 被覆雲母微粒子を実施例1と同様の方法により回収した。

【0049】尚、この時、原料ガス温度は、窒素キャリアーガスに対して $0.17$ 重量%、また反応空間内でのガスの平均滞留時間は約36秒である。またテイラー数は358、レイノルズ数は2.8であり、前述のテイラー一流の形成条件を満足している。上記条件により得られた $\text{TiO}_2$ 被覆雲母微粒子は、X線回折による分析の結果、 $\text{TiO}_2$ 被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在していることがわかった。また微粒子断面の透過型電子顕微鏡による観察の結果、被覆層は一般的な層状構造をもち、その平均厚みは約 $0.11\text{ }\mu\text{m}$ で、雲母微粒子の粒子径 $d_p$ と $\text{TiO}_2$ 被覆雲母微粒子の粒子径 $D_p$ の比 $d_p/D_p$ は $0.98$ となる。被覆層厚みの分布は、 $0.08\text{ }\mu\text{m}$ 以下が2%、 $0.08\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ が10%、 $0.1\sim 0.12\text{ }\mu\text{m}$ が72%、 $0.12\sim 0.14\text{ }\mu\text{m}$ が13%、 $0.14\text{ }\mu\text{m}$ 以上が3%であった。この微粒子の外観は、全体的に肌色でかつ鮮やかな真珠光沢性を有しており、発色特性は全体にわたって均一であった。また、フィルターにて捕集した $\text{TiO}_2$ 被覆雲母微粒子の収率(重量比)は97%であった。

#### 【0050】比較例2

実施例2と同じ反応装置および条件を用いて、内円筒を回転させないで、すなわちテイラー一流を発生させず、押し出し流れて、原料ガスの熱分解による微粒子生成実験を行なった。上記条件により得られた $\text{TiO}_2$ 被覆雲母微粒子は、 $\text{TiO}_2$ 被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在していた。被覆層の平均厚みは約 $0.09\text{ }\mu\text{m}$ で、被覆層厚みの分布は、 $0.06\text{ }\mu\text{m}$ 以下が10%、 $0.06\sim 0.08\text{ }\mu\text{m}$ が23%、 $0.08\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ が45%、 $0.1\sim 0.12\text{ }\mu\text{m}$ が14%、 $0.12\text{ }\mu\text{m}$ 以上が8%であった。テイラー一流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例2の場合に比べて、その被覆層厚み分布は広く、単分散性に劣ると

言える。また、フィルターにて捕集した $\text{TiO}_2$ 被覆雲母微粒子の収率(重量比)は、生成微粒子が内円筒および外円筒壁面に付着しているため87%であり、テイラー一流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例2の場合に比べて、収率は悪いと言える。

#### 【0051】実施例3

図3に示す反応装置を用いて、複層構造を有するセラミックス微粒子の製造を行なった。反応空間の温度、大きさ、形状及び内円筒の回転数は、すべて実施例1と同じである。アルミニウムイソプロポキシド( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ )を蒸発器5aにより $100^\circ\text{C}$ にて蒸発させ、流量を $1\text{ L/min}$ に制御された窒素キャリアーガスをを用いて、反応空間の底部に設けた供給口9aから供給した。さらにタンデムライソプロポキシドを蒸発器5bにより $50^\circ\text{C}$ にて蒸発させ、流量を $1\text{ L/min}$ に制御された窒素キャリアーガスをを用いて、外円筒壁面に設けられた供給口9b(反応空間頂部から供給口9bまでの距離 $10\text{ cm}$ )より反応空間内に導入した。アルミニウムイソプロポキシドの熱分解反応により生じた $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子の表面が、タンデムライソプロポキシドの熱分解反応により生じる $\text{TiO}_2$ で被覆され、 $\text{TiO}_2$ 被覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子が生成した。反応空間頂部より流出するガス中に含まれる被覆微粒子を実施例1と同様の方法により回収した。

【0052】尚、この時、原料ガス温度は、窒素キャリアーガスに対してアルミニウムイソプロポキシド $0.35$ 重量%、タンデムライソプロポキシド $0.17$ 重量%、また反応空間内での原料ガスの平均滞留時間はアルミニウムイソプロポキシドが約188秒、タンデムライソプロポキシドが約18秒である。またテイラー数は358、レイノルズ数は反応空間底部より供給口9bまでの部分で $0.46$ 、供給口9b以降の部分で $0.93$ であり、前述のテイラー一流の形成条件を満足している。

【0053】上記条件により得られた $\text{TiO}_2$ 被覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子は、X線回折による分析の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子の結晶相がアモルファスに近い $\gamma$ 型、 $\text{TiO}_2$ 被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在していることがわかった。走査型電子顕微鏡による観察の結果、粒子径は平均径(個数基準)で約 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒子径分布は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下が2%、 $0.5\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ が9%、 $0.6\sim 0.7\text{ }\mu\text{m}$ が45%、 $0.7\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ が28%、 $0.8\sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$ が12%、 $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 以上が4%であった。また粒子断面の透過型電子顕微鏡による観察の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子と $\text{TiO}_2$ 被覆層は共に一般的な層状構造をもち、これらの間には明確な境界が認められた。被覆層の平均厚みは約 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 核粒子の粒子径 $d_p$ と $\text{TiO}_2$ 被覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子の粒子径 $D_p$ の比 $d_p/D_p$ は $0.93$ となり、被覆層厚みの分布は、 $0.03\text{ }\mu\text{m}$

m以下が1%、0.03~0.04 $\mu$ mが7%、0.04~0.05 $\mu$ mが4%、0.05~0.06 $\mu$ mが41%、0.06~0.07 $\mu$ mが5%、0.07 $\mu$ m以上が0%であった。また、フィルターにて捕集したTiO<sub>2</sub>被覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子の収率(重量比)は96%であった。

#### 【0054】比較例3

実施例3と同じ反応装置および条件を用いて、内円筒を回転させないで、すなわちテイラー渦流を発生させず、押し出し流れにて、原料ガスの熱分解による微粒子生成実験を行なった。上記条件により得られたTiO<sub>2</sub>被覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>核粒子の結晶相がアモルファスに近い $\gamma$ 型、TiO<sub>2</sub>被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在していることがわかった。粒子径は平均径(個数基準)で約0.7 $\mu$ mであり、粒子径分布は0.5 $\mu$ m以下が4%、0.5~0.6 $\mu$ mが15%、0.6~0.7 $\mu$ mが33%、0.7~0.8 $\mu$ mが26%、0.8~0.9 $\mu$ mが18%、0.9 $\mu$ m以上が4%であった。被覆層の平均厚みは約0.05 $\mu$ mで、被覆層厚みの分布は、0.03 $\mu$ m以下が13%、0.03~0.04 $\mu$ mが15%、0.04~0.05 $\mu$ mが28%、0.05~0.06 $\mu$ mが23%、0.06~0.07 $\mu$ mが14%、0.07 $\mu$ m以上が7%であった。テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例3の場合に比べて、その被覆粒子径、被覆層厚みの分布は共に広く、粒子径の単分散性、被覆層の均一性に劣ると言える。また、フィルターにて捕集したTiO<sub>2</sub>被覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子の収率(重量比)は、生成微粒子が内円筒および外円筒壁面に付着しているため79%であり、テイラー渦流の形成条件下で微粒子生成を行なった実施例3の場合に比べて、収率は悪いと言える。

#### 【0055】実施例4

図4に示す反応装置を用いて、複層構造セラミックス微粒子の製造を行った。反応空間の温度、大きさ、形状及び内円筒の回転数は、すべて実施例1と同じである。チタンテトライソプロポキシドを蒸発器5aにより50℃にて蒸発させ、流量を1L/minに制御された窒素キャリアーガスを用いて反応空間の頂部に設けた供給口9aより導入し、さらに同様に頂部に設けた供給口12よりFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子(平均径約0.9 $\mu$ m)を粉体供給分散装置を用いて窒素ガス中に分散した状態(約10<sup>12</sup>個/m<sup>3</sup>)で反応空間内に供給した。この時Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子を含む窒素ガスの流量を1L/minに制御した。さらにアルミニウムイソプロポキシドを蒸発器5bにより100℃にて蒸発させ、流量を1L/minに制御された窒素キャリアーガスを用いて、外円筒壁部に設けられた供給口9b(反応空間頂部から供給口9bまでの距離10cm)より反応空間内に導入した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微粒子の表面がチタンテトライソプロポキシドの熱分

解反応により生じるTiO<sub>2</sub>で被覆され、さらにアルミニウムイソプロポキシドの熱分解反応により生じるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>でその外側に被覆されて、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複層構造微粒子が生成した。反応空間底部より流出するガス中に含まれる複層構造微粒子を実施例1と同様の方法により回収した。

【0056】尚この時、原料ガス濃度は、窒素キャリアーガスに対してチタンテトライソプロポキシド0.17重量%、アルミニウムイソプロポキシド0.35重量%、また反応空間内での原料ガスの平均滞留時間はチタンテトライソプロポキシドが約75秒、アルミニウムイソプロポキシドが約57秒である。またテイラー数は358、レイノルズ数は反応空間頂部から供給口9bまでの部分で0.93、供給口9b以降の部分で1.4であり、前述のテイラー渦流の形成条件を満足している。

【0057】上記条件により得られたFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複層構造微粒子は、X線回折による分析の結果、TiO<sub>2</sub>被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層の結晶相がアモルファスに近い $\gamma$ 型であることがわかった。粒子断面の透過型電子顕微鏡による観察の結果、TiO<sub>2</sub>被覆層とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層は共に一様な層状構造をもち、これらの間には明瞭な境界が認められた。TiO<sub>2</sub>被覆層の平均厚みは約0.05 $\mu$ mで、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>核微粒子の粒子径dpとTiO<sub>2</sub>被覆層まで含めた部分の粒子径Dpの比dp/Dpは0.89となる。TiO<sub>2</sub>被覆層厚みの分布は、0.03 $\mu$ m以下が0%、0.03~0.04 $\mu$ mが3%、0.04~0.05 $\mu$ mが21%、0.05~0.06 $\mu$ mが69%、0.06~0.07 $\mu$ mが7%、0.07 $\mu$ m以上が0%であった。最外層であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層の平均厚みは約0.07 $\mu$ mで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を除いた部分の粒子径dpと複層構造微粒子全体の粒子径Dpの比dp/Dpは0.87となる。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層厚みの分布は、0.04 $\mu$ m以下が1%、0.04~0.06 $\mu$ mが20%、0.06~0.08 $\mu$ mが76%、0.08~0.1 $\mu$ mが3%、0.1 $\mu$ m以上が0%であった。また、フィルターにて捕集したFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複層構造微粒子の収率(重量比)は8%であった。

#### 【0058】比較例4

実施例4と同じ反応装置および条件を用いて、内円筒を回転させないで、すなわちテイラー渦流を発生させず、押し出し流れにて、原料ガスの熱分解により微粒子生成実験を行った。上記条件により得られたFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>複層構造微粒子は、TiO<sub>2</sub>被覆層の結晶相がアモルファスで一部アナターゼが混在しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層の結晶相がアモルファスに近い $\gamma$ 型であった。TiO<sub>2</sub>被覆層の平均厚みは約0.05 $\mu$ mで、TiO<sub>2</sub>被覆層厚みの分布は、0.03 $\mu$ m以下が6%、0.03~0.04 $\mu$ mが13%、0.04~

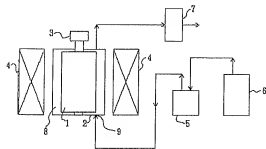
0.05  $\mu\text{m}$  が 24%、0.05~0.06  $\mu\text{m}$  が 37%、0.06~0.07  $\mu\text{m}$  が 15%、0.07  $\mu\text{m}$  以上が 5% であった。最外層である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  被覆層の平均厚みは約 0.07  $\mu\text{m}$  で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  被覆層厚みの分布は、0.04  $\mu\text{m}$  以下が 6%、0.04~0.06  $\mu\text{m}$  が 35%、0.06~0.08  $\mu\text{m}$  が 44%、0.08~0.1  $\mu\text{m}$  が 13%、0.1  $\mu\text{m}$  以上が 2% であった。テ일러渦流の形成条件下で微粒子生成を行った実施例 4 の場合に比べて、その被覆層厚み分布は  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  共に広く、被覆層の均一性に劣ると言える。また、フィルターにて捕集した  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  複層構造微粒子の収率 (重量比) は、生成微粒子が内円筒および外円筒壁面に付着しているため 78% であり、テ일러渦流の形成条件下で微粒子生成を行った実施例 4 の場合に比べて、収率は悪いと言える。

#### 【0059】

【発明の効果】本発明によれば、CVD 反応場の流れとして、テ일러渦流を採用したことにより、その渦流内での温度分布、反応ガス濃度分布及び渦流内に閉じこめられた生成微粒子の滞留時間が均一となり、高収率で均一な微粒子を得ることが可能となる。また、核微粒子の反応空間への供給や原料ガスを二箇所以上の供給口より反応空間に供給することにより、各層の厚さの均一な複層構造微粒子を高収率で得ることができる。従って、本発明の簡便なプロセスにより、広範な種類のセラミックス微粒子を高収率、低コストで連続生産できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】



【図1】本発明における微粒子製造装置の一例を示す概略図である。

【図2】本発明における複層構造微粒子製造装置の一例を示す概略図である。

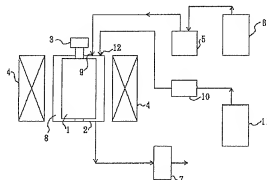
【図3】本発明における複層構造微粒子製造装置の一例を示す概略図である。

【図4】本発明における複層構造微粒子製造装置の一例を示す概略図である。

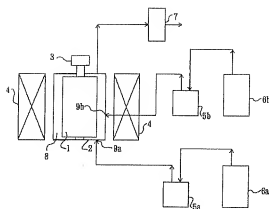
【符号の説明】

- 1 内円筒
- 2 外円筒
- 3 内円筒回転駆動用装置
- 4 化学反応に必要なエネルギー供給装置
- 5 原料気化装置
- 5a 原料気化装置 (蒸発器)
- 5b 原料気化装置 (蒸発器)
- 6 キャリアーガス供給装置
- 6a キャリアーガス供給装置
- 6b キャリアーガス供給装置
- 7 微粒子捕集装置
- 8 反応空間
- 9 原料ガスの供給口
- 9a 原料ガスの供給口
- 9b 原料ガスの供給口
- 10 粉体供給分散装置
- 11 粉体輸送用キャリアーガス供給装置
- 12 核微粒子の供給口

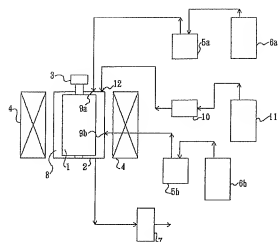
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小久保 佐知子

埼玉県北葛飾郡吉川町平沼2090-705

(72)発明者 傳 慶一

和歌山県和歌山市関戸4-1-1